

退火处理对 PA6 共混改性材料力学性能的影响

梁惠霞¹ 苗振巍² 李 英¹ 高岩磊¹ 苑会林³

(1. 石家庄学院化工学院, 石家庄 050035; 2. 宁波市正邦尼龙有限公司, 宁波 315400;

3. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要 制备了玻璃纤维(GF)增强尼龙6(PA6/GF)、GF和马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(MAH-g-POE)增强增韧PA6(PA6/GF/MAH-g-POE),研究了不同退火温度和退火时间对PA6改性材料力学性能的影响。结果表明,PA6的力学性能与退火工艺有很强的关联性,添加GF和MAH-g-POE共混改性后,材料力学性能对退火工艺的依赖性仍然比较强,选择合适的退火工艺条件可以改善材料的力学性能。

关键词 尼龙6 退火 增强 共混

尼龙6(PA6)是一种结晶性工程塑料,具有良好的力学性能和电性能,还具有耐磨、耐油、自润滑、耐腐蚀以及良好的加工性能等优点,但PA6的吸水性大、抗张强度及干态冲击韧性差,使其应用范围受到一定的限制。PA6用玻璃纤维(GF)增强后,其力学性能、热性能、尺寸稳定性等得到显著改善,应用领域拓宽^[1]。但在通常的注塑加工条件下,PA6及其共混改性材料的结晶并不完善,并存在冷却收缩内应力,导致材料的力学性能与其本身具备的最大强度存在差距,力学性能有着较大的提升空间^[2]。

退火处理作为一种消除内应力和改善结晶度的手段在金属材料领域得到广泛应用,通过退火处理,金属材料的力学性能、电性能、磁性能、耐腐蚀性能等都可以有很大提高^[3-4]。在高分子材料领域,退火效应的研究主要集中在退火条件对材料结晶性能的研究上^[5],而退火处理对PA6力学性能的影响等方面的研究鲜有报道。

笔者研究了退火温度和退火时间对PA6、增强PA6、增强增韧PA6材料力学性能的影响,以期得到用以指导PA6及其改性材料制品加工使用的退火工艺。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 相对粘度2.65, 岳阳石油化工有限责任公司;

马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(MAH-g-POE): 接枝率0.85, 自制;

GF: ER13-988T, 巨石集团有限公司;

抗氧剂: 1098F, 瑞士汽巴公司。

1.2 主要设备及仪器

平行同向双螺杆挤出机: SHJ-65型, 南京广达

化工装备有限公司;

注塑机: SZ-88W1型, 宁波海洲机械有限公司;

电子万能试验机: WSM-20KB型, 长春市智能仪器设备有限公司;

冲击试验机: JJ-20型, 长春市智能仪器设备有限公司;

鼓风式恒温干燥箱: 101-1AB型, 余姚市东方电热烘箱厂。

1.3 试样制备

在双螺杆挤出机上制备含30%(质量分数,下同)GF的增强PA6(PA6/GF)及含30%GF、6%MAH-g-POE的增强增韧PA6(PA6/GF/MAH-g-POE)。

将PA6、PA6/GF、PA6/GF/MAH-g-POE三种材料分别在100℃下干燥8h后注塑成标准试样。注塑机料筒温度为210、250、275、275℃, 喷嘴温度270℃, 模具温度55℃。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-1992测试, I型试样, 拉伸速率为50 mm/min;

弯曲强度按GB/T 9341-2000测试, 弯曲速率为2 mm/min;

缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试, 室温, I型试样, B型缺口;

退火处理: 退火处理在鼓风式恒温干燥箱中进行, 按照试验方案设定不同的恒温温度, 待恒温后放入试样, 达到设定的退火时间后取出试样。退火完成后的试样在室温环境中放置16h后进行力学性

能测试。

2 结果与讨论

PA6 及其共混改性材料的力学性能测试结果见表 1。

表 1 PA6 及其共混改性材料的力学性能			
项 目	PA6	PA6/GF	PA6/GF/MAH-g-POE
拉伸强度/MPa	74.5	156.6	125.7
弯曲强度/MPa	77.5	188.5	152.3
缺口冲击强度/ kJ·m ⁻²	7.8	10.3	14.7

2.1 退火温度对材料拉伸强度的影响

图 1 示出退火时间为 6 h 时, 退火温度对材料拉伸强度的影响。

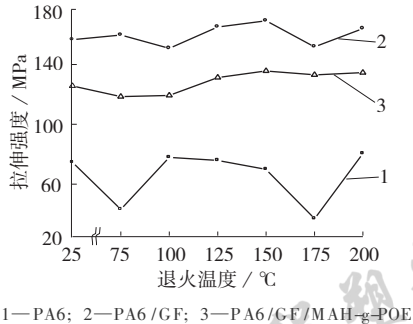


图 1 退火温度对材料拉伸强度的影响

由图 1 可知, 随着退火温度的提高, 除几个点外, 材料的拉伸强度大体略有增加。PA6 属于结晶性工程塑料, 在注射成型过程中, 其在模具中冷却过程是一个在受限环境中的非等温结晶过程, 与模具接触的制品的表层部分材料首先冷却定型, 其内层材料随时间延长逐步冷却固化, 这样由于表层材料已经固化定型, 内层材料冷却时体积收缩产生内应力。材料在受限的非等温环境下结晶, 结晶过程也会有很多的缺陷产生^[6-7]。通过在高于玻璃化转变温度(T_g)的温度下较长时间的退火处理, 已经冻结的 PA6 分子链段得以在小范围内调整构象, 消除内应力, 并提高结晶度。结晶度的提高有助于材料力学性能的提高。

由图 1 还可知, 当退火温度为 75、175 °C 时, PA6 的拉伸强度明显下降。对于 PA6/GF 和 PA6/GF/MAH-g-POE, 当退火温度为 100、175 °C 时, 拉伸强度也小幅下降。可能是由于较低温度下材料的晶型转变及较高温度下高分子链段本身薄弱部分的解缠所致^[8]。

2.2 退火温度对材料弯曲强度的影响

图 2 示出退火时间为 6 h 时, 退火温度对材料弯曲强度的影响。

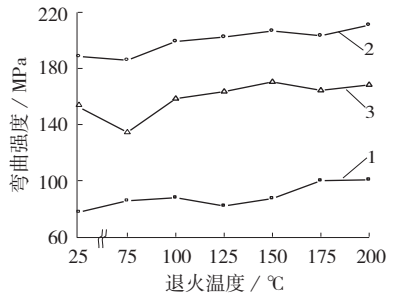


图 2 退火温度对材料弯曲强度的影响

从图 2 可以看出, 随着退火温度的提高, 材料的弯曲强度总体呈增大趋势。内应力的消除和结晶程度的提高有助于材料弯曲强度的提高。对于 PA6/GF 和 PA6/GF/MAH-g-POE 来说, 退火温度大于 100 °C 时, 退火对材料弯曲强度提高的效应才开始体现。

2.3 退火温度对材料缺口冲击强度的影响

图 3 示出退火时间为 6 h 时, 退火温度对材料缺口冲击强度的影响。

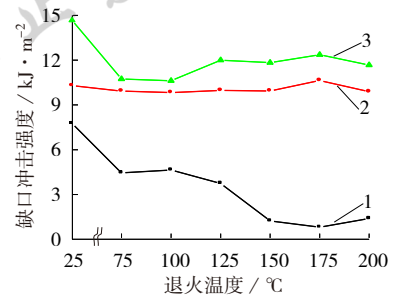


图 3 退火温度对材料缺口冲击强度的影响

对于结晶性塑料材料, 结晶度的提高、球晶尺寸的增大和完善度的提高, 都会增加材料的缺口冲击敏感性, 导致其缺口冲击强度下降。由图 3 可知, 对于 PA6, 退火处理会导致其缺口冲击强度下降, 当退火温度为 75 ~ 125 °C 时, 材料的缺口冲击强度保持一个相对稳定的降幅, 可以表明在此温度范围内 PA6 的后结晶均可以进行, 并在 6 h 内后结晶趋于完善。超过 125 °C 的退火处理会使 PA6 的缺口冲击强度继续下降, 其原因一方面是由于在较高温度下其结晶进一步完善, 另一方面, 长时间的高温处理, PA6 会产生热氧老化, 造成冲击强度降低。对于 PA6/GF, 退火处理对其缺口冲击强度的影响不大。对于 PA6/GF/MAH-g-POE, 当退火温度为 75、100 °C 时, 其缺口冲击强度下降幅度较大, 提高退火温度, 其缺口冲击强度较 75 °C 和 100 °C 退火处理时有所提高。

2.4 退火时间对材料拉伸强度的影响

图4示出退火温度为150℃时,退火时间对材料拉伸强度的影响。

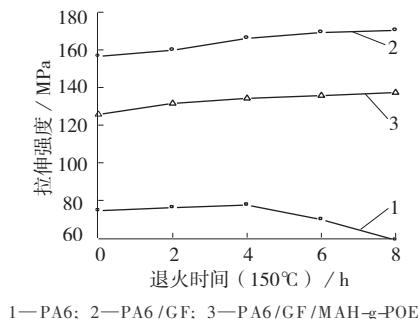


图4 退火时间对材料拉伸强度的影响

从图4可以看出,随着退火时间的延长,PA6的拉伸强度起初略有增大,当退火时间超过4 h后,材料的拉伸强度有所降低。这说明退火一方面可以消除内应力,提高材料的结晶程度;另一方面,长时间的高温处理,材料会有热氧老化发生,降低材料的力学性能。对于PA6/GF和PA6/GF/MAH-g-POE,由于在共混改性过程中添加了抗氧剂,可以有效抵抗热氧老化的发生,随着退火时间的延长,材料的内应力逐渐消除,材料的结晶度也更为完善,拉伸强度呈逐渐增加趋势。

2.5 退火时间对材料弯曲强度的影响

图5示出退火温度为150℃时,退火时间对材料弯曲强度的影响。

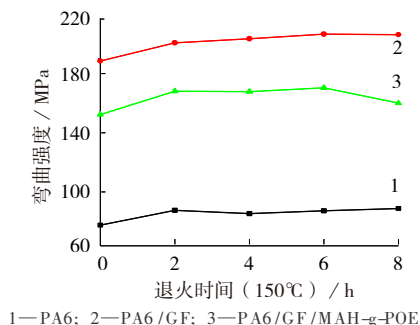


图5 退火时间对材料弯曲强度的影响

从图5可以看出,随着退火时间的延长,PA6、PA6/GF、PA6/GF/MAH-g-POE的弯曲强度起初均有所增加,当退火时间超过6 h后,PA6和PA6/GF的弯曲强度增加幅度变得平缓,PA6/GF/MAH-g-POE弯曲强度有所下降。这是由于退火处理消除了内应力,提高材料的结晶程度,使材料的致密性提高,弯曲强度增加,同时也说明热氧老化对PA6、PA6/GF的弯曲强度影响不大。对于PA6/GF/MAH-g-POE,随着退火时间的延长,增韧剂MAH-g-

POE逐渐老化而在材料基体中形成缺陷,从而使材料的弯曲强度降低^[9]。

2.6 退火时间对材料缺口冲击强度的影响

图6示出退火温度为150℃时,退火时间对材料缺口冲击强度的影响。

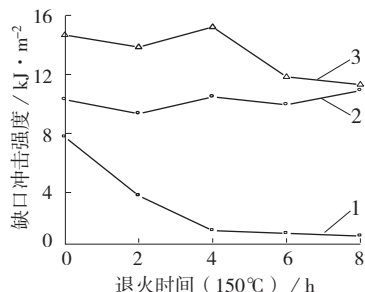


图6 退火时间对材料缺口冲击强度的影响

由图6可知,随着退火时间的延长,PA6的缺口冲击强度降低,当退火处理时间超过4 h后,其缺口冲击强度趋于平缓,这是因为材料的结晶程度随着退火时间延长而提高,退火4 h后可以认为后结晶过程基本完成,缺口冲击强度趋于稳定。对于PA6/GF/MAH-g-POE,150℃下退火处理超过4 h后,其缺口冲击强度明显下降。而150℃下的退火处理时间对PA6/GF的缺口冲击强度的影响不明显。

3 结论

(1) 合适的退火处理条件可以改善PA6、PA6/GF、PA6/GF/MAH-g-POE的力学性能。

(2) 退火温度、退火时间对PA6、PA6/GF、PA6/GF/MAH-g-POE力学性能的影响不同:较适宜的退火温度为150℃;对于PA6,较适宜的退火时间为2 h,对于PA6/GF、PA6/GF/MAH-g-POE,较适宜的退火时间为2~4 h。

参考文献

- [1] 刘义,张建纲,荣树茂,等. MAH-g-POE及玻璃纤维对尼龙66的改性研究[J]. 石化技术与应用, 2007, 25(2): 138-141.
- [2] 何素芹,陈红,吕励耘,等. 成核剂对尼龙66结晶及力学性能的影响研究[J]. 塑料, 2005, 34(3): 38-40.
- [3] 何健,蒋显金,肖敏,等. 退火温度对3102-H19铝箔力学性能的影响[J]. 轻合金加工技术, 2009, 37(3): 26-28.
- [4] 李才巨,黄素贞,张代明,等. 冷轧及退火对纯铜力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2007, 32(10): 66-68.
- [5] 张宏放,杨宝泉,张利华,等. 热处理对尼龙1010结构影响的研究[J]. 高分子学报, 1996(1): 1-5.
- [6] 徐端夫,钱人元. 聚酰胺的再结晶[J]. 科学通报, 1963(11): 48-50.
- [7] 张玉军,王仕峰,张勇,等. PA6/POE中PA6非等温结晶行为[J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(2): 26-29.

[8] 薛锋,程谔时.热处理对聚丙烯动态力学性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2005,21(5):239-241.

[9] 朱静安,王立军,姜明才.增强增韧尼龙 66 工程塑料结晶行为的研究[J].高分子材料科学与工程,1991,15(1):76-79.

EFFECT OF ANNEALING ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF PA6 BLEND MATERIALS

Liang Huixia¹, Miao Zhenwei², Li Ying¹, Gao Yanlei¹, Yuan huilin³

(1. College of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China;

2. Ningbo City Zhengbang Nylon Co. Ltd., Ningbo 315400, China; 3. Bejing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The glassfiber reinforced PA6(PA6/GF) and the toughening-reinforced PA6(PA6/GF/MAH-g-POE) with glassfiber and elastomer were prepared. The mechanical properties of these materials were studied by dealing with different annealing temperature and annealing time. It was found that the mechanical properties of PA6 and the blend materials were related to annealing condition even if the materials were modified by adding GF and MAH-g-POE. Choosing proper annealing condition would improve the mechanical properties of the PA6 blend materials.

KEYWORDS PA6, anneal, reinforcing, blend

我国上半年乙烯产量同比增 25.5%

据报道,由于我国新建大型乙烯产能投产以及现有装置扩能改造,今年上半年国内乙烯产量大幅增加,较去年同期增加 25.5%,达 601 万 t。其中中国石化今年上半年实现乙烯产量 420 万 t,同比增加 41%。

另外,今年上半年我国氯碱产量也大幅增加,主要因为新建产能陆续建成投产,上半年我国烧碱产量同比增加 19.3%,达 1034 万 t,纯碱同比增加 17.9%,达 1072 万 t。预计今年国内还将新增纯碱产能 20%。

另外,上半年我国主要聚合物产量也大幅增加,同比增加 23.2%,达 2100 万 t,塑料产品同比增加 21.1%,达 2600 万 t,其它合成树脂同比增加 13.4%,达 1450 万 t。

(慧聪网)

减排驱动欧洲阻隔 PET 市场快增

包装行业管理咨询公司申瓦尔德(Schnwald)在 7 月 30 日发布的报告中预测,欧洲对改进型阻隔 PET 聚酯瓶的需求将从 2009 年的 39.4 亿只增长到 2014 年的 63 亿只。

今年 5 月,欧洲塑料新闻周刊在比利时布鲁塞尔召开了阻隔 PET 瓶会议,信息显示,改进型阻隔 PET 聚酯瓶市场仍将保持强劲增势。

申瓦尔德预计,今后几年阻隔 PET 聚酯的年均增长率为 10%。对包装业减排要求的不断提高成为该品种需求增长的关键驱动力。据介绍,在进入灌装生产线时,PET 瓶排放的 CO₂ 要比玻璃瓶少 50%。测试显示,采用阻隔 PET 材料制成的容器可使酒类在长达两年以上的时间内不被氧化。

申瓦尔德的研究结果涉及来自 33 个国家的西欧、中欧和东欧阻隔包装市场,其中包括 27 个欧盟国家、俄罗斯和乌克兰的数据。酿造工业是这 33 个国家 2009 年阻隔 PET 瓶的主要消费领域,所用的阻隔 PET 瓶总计有 23.2 亿只,果汁和果汁饮料行业所用的阻隔 PET 瓶有 13.4 亿只,而用于矿泉水和软饮料包装瓶的只有 2.8 亿只。

申瓦尔德还称,2009 年欧洲地区消费的改进型阻隔

PET 瓶的一半以上由 PET 混配物生产,多层技术占 29% 的市场份额,内外涂层技术所占份额不足 20%。到 2012 年,全球啤酒行业对阻隔 PET 的消费量将年均增长 11%,2012 ~ 2016 年的年均增长速度更高,达 15%。

(慧聪网)

高速自动包装膜专用树脂新品问世

中石油石油化工研究院、兰州石化公司、华南销售公司在前期开发高速自动包装膜专用树脂的基础上,通过进一步优化产品配方体系,日前成功开发出更具竞争力的高速自动包装膜专用树脂 DFDA7042H。

DFDA7042H 专用树脂主要用于包装食品、纺织品等。中石油石油化工研究院针对前期开发的高速自动包装膜专用树脂产品生产成本高的问题,积极开展中试产品配方与性能优化试验,降低了产品生产成本。

目前,兰州石化公司已经试生产出 DFDA7042H 树脂专用料 800 余 t。

(工塑网)

上半年福建塑料箱包出口大增

据福州海关统计,2010 年上半年福建省塑料箱包出口 8.6 亿美元,比去年同期增长 34.6%,主要以一般贸易方式出口到美国和欧盟两大市场。

海关人士指出,当前福建省塑料箱包出口三大问题要引起重视:一是生产成本不断上涨削弱了价格竞争优势;二是国外市场准入门槛不断提高,贸易和技术壁垒风险上升;三是以“接订单”为目标的发展模式将严重影响行业长远发展。

(工塑网)

俄罗斯成为世界第四大 LDPE 净出口国

根据公布的《2010 俄罗斯聚乙烯年度报告》,继卡塔尔、沙特阿拉伯和马来西亚之后,俄罗斯成为全球第四大 LDPE 净出口国。俄罗斯 2009 年 LDPE 的出口总量为 273 000 t,是 2008 年出口量的 2 倍多。

2009 年俄罗斯国内对 LDPE 的需求下降了 166 000 t,在 2004 年的 416 000 t 的水平线上徘徊。2009 年,LDPE 出口增长量首次超过了过去十年所有总量的一半。LDPE 的产能利用率 2009 年为 109%,也是 10 年来的最高值。(中聚网)